

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-d}$

Середа В.В., Цветков Д.С., Зуев А.Ю.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, корп. 3

В последнее время большое внимание уделяется исследованию материалов на основе сложных оксидов со структурой перовскита ABO_3 , содержащие в узлах А лантаноид, а в узлах В – атомы 3d-металла. Рассматриваемый в данной работе оксид принадлежит к классу перовскитов на основе кобальтита лантана, которые традиционно рассматриваются как материалы, перспективные для применения в твердо-оксидных топливных элементах, газовых датчиках, электрохимических конверторах, катодах CO_2 -лазеров.

Одним из важных и одновременно недостаточно хорошо изученных свойств подобных оксидов является изотермическое расширение, возникающее при изменении парциального давления кислорода, за счет изменения концентрации вакансий кислорода в кристаллической решетке и, как следствие, изменения объема решетки. Неконтролируемое изотермическое расширение материалов может привести к их механическому повреждению, снизить надежность и долговечность устройства на их основе, что делает очевидной необходимость детального изучения данного свойства.

Исследуемый в настоящей работе образец $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-d}$ был синтезирован глицерин-нитратным методом, в качестве исходных веществ использовались Co , SrCO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и La_2O_3 . Отжиг образцов проводился в интервале температур 800-1100°C с шагом 100° и промежуточными перетираниями. Однофазность образцов подтверждена методом РФА.

В ходе исследования предложена модель дефектной структуры $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-d}$. С помощью экспериментальных зависимостей кислородной нестехиометрии $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-d}$ от T и $\lg P_{\text{O}_2}$, определенных термогравиметрическим методом, показано, что данная модель адекватно описывает экспериментальные данные. Построена P - T - d диаграмма зависимости кислородной нестехиометрии $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-d}$ от парциального давления кислорода и температуры.

Экспериментально определена зависимость относительного удлинения образца от парциального давления кислорода (изотермическое расширение $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-d}$). Полученные данные сопоставлены с результатами моделирования изотермического

расширения исходя из предположения о том, что расширение решетки оксида может происходить вследствие замены атомов с высокими степенями окисления и меньшими ионными радиусами на атомы с более низкими степенями окисления и большими ионными радиусами как результат восстановления оксида при удалении из него кислорода. Показано, что экспериментальные данные хорошо соотносятся с расчетными.

ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ВОДНОГО РАСТВОРА Mo₁₃₈ МЕТОДОМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Гржегоржевский К.В., Тонкушина М.О., Аликин Д.О., Остроушко А.А.

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, корп. 3

Полиоксомолибдат Mo₁₃₈ (общая формула (NH₄)₃₂[Mo^{VI}₁₁₀Mo^V₂₈O₄₁₆H₆(H₂O)₅₈(CH₃CO₂)₆]·xH₂O, (x~250)), представляет собой нанокластер тороидальной формы, внешний диаметр которого составляет 3,6 нм. Нанокластер хорошо растворяется в полярных растворителях, диссоциируя на ионы аммония и многозарядный полиоксоанион. Устойчивость структуры полиоксомолибдата очень чувствительна к pH среды, температуре, освещению, и зависит от концентрации в растворе самого Mo₁₃₈. Изучение кинетических параметров таких систем имеет не только фундаментальную ценность, так как вскрывает механизмы, играющие большую роль в процессах синтеза нанокластеров методом самосборки. Подобные исследования важны и для практического применения полиоксомолибдатов при создании наноматериалов, обладающих заданными свойствами.

Целью данной работы является изучение возможности применения Рамановской спектроскопии для оценки степени разложения полиоксомолибдата Mo₁₃₈ в течение определенного промежутка времени. Измерения проводились на приборе «Зондовая нанолaborатория NTEGRA Spectra», λ=633 нм.

Рамановские спектры водного раствора полиоксомолибдата Mo₁₃₈ с концентрацией в пересчете на MoO₄²⁻ 1*10⁻² моль/л снимали периодически на протяжении 61 дня. В связи с сильной зависимостью интенсивности полос в спектре от фокусировки лазерного пучка на поверхности раствора, для анализа спектров использовали их относительную интенсивность по полосе, соответствующей валентным колебаниям воды – 3200 – 3450 см⁻¹.